

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-232965

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.CI.

C04B 35/622
B22F 1/00
B22F 3/10
B22F 9/28
C04B 41/87
C04B 41/88
// C04B 35/46
C04B 35/48
C04B 35/50
C04B 35/58

(21)Application number : 06-283957

(71)Applicant : INST FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIG

GMBH

HC STARCK GMBH & CO KG

(22)Date of filing : 25.10.1994

(72)Inventor : SCHMIDT HELMUT

NASS RUEDIGER

ASLAN MESUT

ALBAYRAK SENER

ARPAC ERTUGRUL

KOENIG THEO

FISTER DIETMAR

(30)Priority

Priority number : 93 4336694 Priority date : 27.10.1993 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF METAL AND CERAMIC SINTERED BODY AND COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sintered body or a coating at a low sintering temp. by bringing nanocrystalline ceramic or metal powder particles into contact with a specific surface modifier in a solvent, modifying the surface, subsequently forming and sintering.

CONSTITUTION: (A) Nanocrystalline ceramic particles (e.g. TiN) or metal powder particles (e.g. Fe particles) wherein <1% of the individual particles have a deviation of $\geq 40\%$, no individual particles have a deviation of $\geq 60\%$, from the average grain size, and (B) a low molecular weight organic compound having a functional group that can react and/or interact with groups present on the surface of the powder particles A (e.g. guanidine propionic acid), are dispersed in (C) water and/or a polar organic solvent as dispersion medium and the surface of A is modified by B. Subsequently, the surface modified A is formed and sintered to produce metal and ceramic sintered bodies or coatings.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-232965

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C04B 35/622

B22F 1/00

3/10

C04B 35/00

D

B22F 3/10

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全9頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-283957

(22) 出願日 平成6年(1994)10月25日

(31) 優先権主張番号 P 4 3 3 6 6 9 4. 5

(32) 優先日 1993年10月27日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 594189969

インスティトゥート・フュア・ノイエ・マ
テリアリエン・グマインニユツツイグ・
ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテ
ル・ハフツング

ドイツ・デ-66123ザールブリュッケン・
イムシュタットバルト・ゲボイデ43

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属およびセラミックの焼結体およびコーティング物を製造する方法

(57) 【要約】

【目的】 金属およびセラミックの焼結体およびコーティング物を製造する方法。

【構成】 (a) 平均粒子サイズから40%以上逸脱している個々の粒子は1%未満でありそして60%以上逸脱している個々の粒子はゼロであるところの、ナノ結晶性を示す金属またはセラミック粉末と、(b) 該粉末粒子の表面上に存在している基と反応および/または相互作用し得る少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の低分子量有機化合物、の組み合わせを用い、これらの材料(a)と(b)を分散用媒体としての水および/または極性有機溶媒の中に分散させることによって、金属およびセラミックの焼結体およびコーティング物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属およびセラミックの焼結体もしくはコーティング物を製造する方法において、

(a) 平均粒子サイズから40%以上逸脱している個々の粒子は1%未満でありそして60%以上逸脱している個々の粒子は本質的にゼロであるところの、ナノスケールのセラミックもしくは金属粉末粒子と、

(b) 該粉末粒子の表面上に存在している基と反応および/または相互作用し得る少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の低分子量有機化合物を、分散用媒体としての水および/または極性有機溶媒の中に分散させ、そしてさらなる段階で該分散用媒体を除去するが、ここで、この分散用媒体の除去を行う前か後に、この表面改質されたセラミックまたは金属粉末を成形することでシラ地またはコーティング物を生じさせ、そして上記シラ地またはコーティング物の焼結を行うことを含む方法。

【請求項2】 ナノスケールの平均粒子サイズ(100nm)を有しておりそして理論値の95%以上の密度を有している請求項1記載の金属もしくはセラミックの焼結体またはコーティング物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】 本発明は、金属またはセラミック粉末から得られる表面改質したナノスケールの金属またはセラミック粒子の懸濁液を用いて焼結体またはコーティング物を製造する方法を提供するものである。

【0002】 「ナノスケールの粒子」は、以後、平均サイズが10nm以下、特に50nm以下、特に好適には30nm以下の粒子(粉末を含む)を意味していると理解されるべきである。「ナノ分散材料」は、結合剤であってもよくそして分散助剤を含んでいてもよい担体媒体の中に分散しているナノスケールの粒子である。

【0003】 ナノ分散材料の加工では本質的に下記の2つの問題が存在している、即ち(a)これらの材料の加工を行っている時の粒子凝集を調節すること、および(b)高い固体含有量を示す加工可能なセラミック材料を製造すること。

【0004】 問題(a)に関して、サブミクロンからナノスケールの粉末に移る時一般に凝集の増大が観察されるのは明らかである。粒子サイズを小さくするにつれて、弱い相互作用力、例えばファンデルワールス力がまたかなり重要になってくるか或は優勢にさえなってくることが、その原因になっている可能性がある。加うるに、この粒子の表面は常に官能基、即ち縮合を受け得る基で占められているといった事実も存在している。通常のサブミクロン粉末でこれらの基が有意さを示すのは、必要とされる加工用有機助剤(分散剤、結合剤など)が相互作用する中心としてそれらが用いられ得る度合までである。しかしながら、ナノ分散材料では、体積に対する

る表面積の比率が大きいことから、これらの表面基はまた別の観点から非常に重要になってくる。一方でこれらは同様に加工用有機助剤のための反応中心として働くが、他方でこれらはまた、個々の粒子間で生じる縮合反応の結果として堅い凝集物の生成をもたらし得る。その後、これらの粒子は、いわゆる焼結ブリッジにより、互いに連結する。従って、調節された様式で凝集する粉末を得ることができるようにこの凝集を調節することができる方法を開発することができるならば、これは望ましいものである。更に、この方法を用いることで、その反応性を示す表面の外側を防護することができるならば、従って粒子間の縮合を防止することができるならば、これは望ましいものである。

【0005】 上記問題(b)に関して、高い固体含有量を有すると共に成形工程に合致する加工特性を示すセラミック化合物を製造するのは非常に困難であることは注目に値する。シラ地および焼結体両方に重大な欠陥をもたらし得る凝集した材料が生じるのを回避する目的で、これらの材料は一般に懸濁液内で用いられている。懸濁液の安定化に関して、凝集が生じるのを防止しそして必要とされる加工特性を示す懸濁液を与える機能を果す分散助剤が一般に添加されている。懸濁液の安定化は一般に主要な2つの操作に区別され得る、即ち静電安定化と立体安定化に区別され得る。

【0006】 静電安定化では、懸濁しているナノスケールの粒子が示す流体力学的半径が比較的大きいことから、これが可能なのは固体含有量が小さい時のみであるといった欠点を示す。それとは対照的に、立体安定化の場合の流体力学的粒子半径はずつと小さいことから、これは一般に、ナノスケールの材料から高固体含有量の懸濁液を製造することを可能にするものである。

【0007】 この立体安定化が示す利点は、SiO₂の例を参照して既に示されている。この場合、分散助剤としてノニオン系の有機ポリマー類(例えばポリメチルメタアクリレートなど)が一般に用いられており、これらはその粒子表面上に吸着される。この種類の安定化が示す欠点は、この場合もまた、可能な最大固体含有量が一般に約20から30体積%のみであり、そしてSiO₂とは異なる材料系では、これを適用することができるとしてもかなりの制限があると言った点である。これは特に、材料に特異的な表面化学特性(例えば酸性/塩基性特性など)を考慮に入れることは通常不可能であるといったことが原因になっている。

【0008】 従って、最適度合の分散を達成することができそしてこの分散液が示す固体含有量を高くすることができるよう、適切な化学的化合物を用いた粒子表面改質を可能にする方法が得られるならば、これは望ましいものである。

【0009】 例えば、窒化チタン(TiN)は硬質金属材料の群に入り、そしてこれは立方結晶構造を有してい

る。高い割合で共有結合が存在していることから、TiNは高い融点、高い硬度および良好な酸化抵抗力と腐食抵抗力を示す。これらの特性が、金属の摩耗を保護するためのコーティング材料として、並びに多相セラミック、例えばAl₂O₃/TiNまたはSi₃N₄/TiNなどにおける構成要素の1つとしてTiNが用いられていることの理由である。

【0010】純粹なTiNコーティング物またはTiCとの混和物を用いたTiNコーティング物は、今日、気相方法で製造されている。これらには、CVD（化学蒸着（chemical vapour deposition））およびPVD（物理蒸着（physical vapour deposition））方法が含まれる。相当する装置が商業的に入手可能であり、そしてこれは、工業生産方法の構成要素になっている。これらのコーティング物は、下記の分野：

- 研磨剤およびトライボロジー用途における金属の摩耗保護、
 - 機械加工容量を向上させるための切削、ドリル加工および磨碎用工具、
 - 化学反応槽における腐食保護コーティング物、
 - 時計のケースおよび宝石のコーティング物、
- で用いられている。

【0011】例えば、CVDおよびPVDで製造されたTiNコーティング物が示す欠点は、それらの基質に対する接着力が不適切であり、その結果として、これらのコーティング物がしばしばフレークとして剥がれそしてそれがコートされている工具が早期に使用不可能になることである。用いられる基質は、高い耐熱性を示す金属、硬質金属、例えばWC/Coなど、或はセラミック挿入断片などである。

【0012】ナノ結晶性を示す（ナノスケールの結晶性を示す）セラミック粉末、例えばTiN、TiC、SiCなどの他の用途は、複合体セラミック、例えばAl₂O₃/TiCまたはSi₃N₄/TiNなどでそれらを用いることである。これらのマトリックス材料に上記粉末を添加すると、それらが示す機械特性、例えば堅さ、粘り強さまたは圧縮強度などが改良され得る。同様な様式で、粉末金属加工方法で作られるバルクセラミックおよび金属材料が示す機械特性は、ナノ結晶性を示す粉末を用いることでかなり改良され得る。

【0013】例えば、純粹なTiNが示す焼結活性は、それが示す高い共有結合特質から、非常に低いのみである。従って、圧縮固化を行うには通常、焼結添加剤を用いる必要がある。最も簡単な場合として、これは、水存在下の空気中でTiN表面上に生じさせたTiO₂であってもよい。例えば、平均粒子サイズが0.1μmであるTiN粉末の焼結は、約1500°Cの温度で圧力を用いることなく、95%の相対密度にまで行われることが報告されている。このような焼結挙動は拡散機構の活

性化に帰するものであり、これによって、そのTiN粒子表面上に局在化しているTiO₂が分解することによる圧縮固化がもたらされる。

【0014】加圧下および/または焼結添加剤の存在下でTiNの焼結を行うことを種々の出版物が取り扱っている。このように、d₅₀値が1μmのTiN粉末を2100°Cに及ぶ温度および14MPaの焼結圧力で熱プレス加工することでもたらされる密度は、TiNの理論密度の93%のみである。M. Morijama他「添加剤なしで熱プレス加工したTiN-セラミックが示す機械的および電気的特性」、J. Jap. Ceram. Soc.、2(1991)、275-281頁を参照のこと。M. Morijama他「種々の添加剤を用いて熱プレス加工したTiNセラミックが示す機械的特性」、J. Jap. Ceram. Soc.、101(1993)、271-276頁には、焼結添加剤の存在下で熱プレス加工を行っている間にTiNが示す圧縮固化挙動が記述されている。Al₂O₃とY₂O₃とB₄Cの全体が10重量%である試験片を1950°Cおよび14MPaで熱プレス加工した後もたらされる密度は、理論値の約97%である。更に、1800°Cおよび5.0GPaで熱プレス加工することによる95%圧縮固化が報告されている。

【0015】本発明の目的は、粒子凝集の調節を行うことができ、用いる粒子懸濁液が示す固体含有量を充分に高くすることができます、そして比較的低い焼結温度でも実施することができる、金属およびセラミック焼結体およびコーティング物の製造方法を提供することにある。

【0016】

【発明の要約】この目的は、本発明に従い、平均粒子サイズから40%以上逸脱している個々の粒子は1%未満でありそして60%以上逸脱している個々の粒子はゼロであるところの、ナノ結晶性を示す金属またはセラミック粉末を、該粉末粒子の表面上に存在している基と反応および/または相互作用し得る少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の低分子量有機化合物の存在下で、分散用媒体としての水および/または極性有機溶媒の中に分散させ、この分散用媒体を除去し、そしてこの表面改質された金属またはセラミック粉末（その分散用媒体を除去する前か或は後に加工してシラ地またはコーティング物を生じさせた）の焼結を行うことを特徴とする、金属およびセラミックの焼結体もしくはコーティング物を製造する方法を用いることで達成される。

【0017】本発明に従う方法を用いることで、ナノスケールの金属およびセラミック粉末が示す凝集を調節することが可能になり、その結果として、満足される様式で、高い固体含有量を示す上記粒子の分散液を製造することができる。

【0018】本発明に従う方法に適切な出発材料は、特に、一次粒子サイズ（primary particle

e size) が好適には 100 nm 未満であるナノ結晶性を示す金属およびセラミック粉末である。このような粉末は高度に凝集した状態で供給される。特に好適な金属およびセラミック粉末は、ドイツ特許出願公開第 P 42 14 719. 0 号、P 42 14 722. 0 号、P 42 14 729. 9 号、P 42 14 724. 7 号および P 42 14 725. 5 号の中に開示されている。これらは、ドイツ特許出願公開第 P 42 14 719. 0 号に記述されている方法から生じる C V R 方法により、ドイツ特許出願公開第 P 42 14 725. 5 号の中に与えられている C V R 装置を用いることで入手可能である。これらの特許出願の内容は引用することによって完全に本明細書に組み入れられる。相当する原文を本明細書の付録 A (719. 0)、B (122. 0)、C (724. 7)、D (725. 5)、E (729. 9) (ドイツ国) として与える。

【0019】ドイツ特許出願公開第 P 42 14 719. 0 号 (米国出願連続番号第 08/050, 590 号) には、気相-C V R- の中で相当する金属化合物と相当する共反応体との反応を生じさせ、これらの金属化合物 (類) とさらなる共反応体とを気相として反応槽内で反応させ、如何なる壁反応も排除しながらその気相から直接均一に縮合させた後、その反応媒体から分離されることによって、微細粒子状の金属および/またはセラミック粉末を製造する方法が開示されており、この方法は、これらの金属化合物と共反応体とを少なくともその反応温度で互いに個別にその反応槽の中に導入することを特徴としている。多数の金属化合物および/または共反応体を導入する必要がある場合、この加熱を行っている間に固体反応生成物をもたらす反応が生じないように、個々の気体混合物を選択する必要がある。この方法は管状反応槽内で特に有利に実施され得る。これらの金属化合物と共反応体とその生成物粒子をその反応槽に層様式で流すのが特に好ましい。同軸の層状サブ流れ (sub streams) としてこれらの金属化合物と共反応体をその反応槽の中に導入するのが特に好適である。しかしながら、これらの 2 つの同軸サブ流れが完全に混ざるのを確実にする目的で、外乱要素 (disturbance element) (これがない場合厳密に層状の流れを生じる) を設置することにより、限定された密度と拡大を示すカルマン渦路を生じさせる。

【0020】従って、この方法の好適な態様は、カルマン渦路を用い、限定された様式でその金属化合物 (類) と共反応体との同軸層状サブ流れを混合することにある。

【0021】この反応槽壁上でその共反応体が沈殿を生じるのを防止する目的で (これはエネルギーの観点で高度に好適である) 、好適には、不活性ガスのプランケットを用いてその反応媒体を保護する。この反応槽壁に設

けた特別な形の環状溝を通して不活性ガス流れを導入することによってこれを実施することができる。コアンド効果から、その不活性ガス流れはその反応槽壁に面して存在する。この気相から均一な沈殿が生じる結果として、この反応槽内に 10 ミリ秒から 300 ミリ秒の典型的な滞留時間で生じる金属またはセラミック粉末粒子は、その気体状反応体および不活性ガス (これらは担体ガスとして吹き込まれるものであり、バージ洗浄ガスであり、そして HCl 吸着を低くするためのものである) と一緒にこの反応槽を出る。

【0022】次に、好適には、これらの用いる金属化合物、共反応体および/またはこの反応中に不可避的に生じる生成物が示す沸点もしくは昇華点以上の温度で、この金属またはセラミック粉末の分離を行う。ここでは、プローバックフィルター (low-back filter) を用いて有利にこの分離を行うことができる。このフィルターを例えば 600 °C の如き高温で取り扱うと、気体、特に、そのセラミックまたは金属粉末が有する非常に大きな表面に HCl、NH₃、TiCl₄ などの活性ガスが吸着されるのを低く押えることができる。特に、窒化物の製造では NH₄Cl の生成 (350 °C 以上) が防止される。

【0023】この粉末表面にまだ吸着されたままになっている、障害となる物質は、好適には再び約 600 °C の温度を示す下流の真空容器内で更に除去され得る。次に、この仕上げされた粉末を、空気を排除しながら、その装置から排出させるべきである。

【0024】好適な金属化合物は、BCl₃、ホウ酸エステル、ボラン類、SiCl₄、他のクロロシラン類、シラン類、金属ハロゲン化物、部分水添金属ハロゲン化物、金属水素化物、金属アルコラート類、金属アルキル類、金属アミド類、金属アジド類、金属ボロハイドライド類および金属カルボニル類を含む群からの 1 種以上である。

【0025】好適なさらなる共反応体は、H₂、NH₃、ヒドrazin、アミン、CH₄、他のアルカン類、アルケン類、アルキン類、アリール類、O₂、空気、BCl₃、ホウ酸エステル、ボラン類、SiCl₄、他のクロロシラン類およびシラン類を含む群からの 1 種以上である。

【0026】本方法を用いることでナノもしくはミクロ分散 (結晶性もしくは非晶質) している金属および/またはセラミック粉末を製造することができ、ここで好適な金属および/またはセラミック粉末は元素 B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、La、Y、Fe、Co、Ni またはこれらの元素単独か或は互いに組み合わせた元素の炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物、亜磷酸塩、硫化物、酸化物および/またはそれらの組み合わせである。

【0027】この方法を用いることで、粒子サイズを 1 から 3000 nm (3 μm) に調節することができそし

て極めて狭い粒子サイズ分布を示す金属およびセラミック粉末を製造することができる。このようにして製造した粒子が示す特徴は、平均粒子サイズよりもかなり大きいサイズを示す粒子が完全に存在していないことである。従って、一般に、この方法で製造する粉末が含んでいる、平均粒子サイズから20%以上逸脱している個々の粉末は1%未満である。50%以上逸脱している粒子は存在していない。

【0028】非酸化物粉末は極めて低い酸素含有量を有している(1000 ppm未満)。これらの粉末が示すさらなる特徴は、それらの純度が高いこと、表面純度が高いこと、および再現性が良好なことである。

【0029】本発明に従う方法では、極めて低い温度で充分に金属またはセラミック粉末の焼結を行うことができる。この場合の焼結温度は、好適には、融点または分解点の0.4から0.6である。このことから、相当するセラミックに新しい用途分野が開ける。また、金属の焼結温度範囲が小さくなることに対して有意な有利さが存在し得る。

【0030】この分散用媒体内で金属およびセラミック出発材料の凝集物を脱凝集してそれらの一次粒子を生じさせそして安定なナノ分散懸濁液を製造する目的で、本発明に従って表面改質剤を用いる、即ち金属およびセラミック粒子の表面上に存在している基と反応および/または(少なくとも)相互作用し得る少なくとも(および好適には)1種の官能基を有している表面改質用低分子量有機(=炭素含有)化合物を用いる。これに適切な化合物は、特に、分子量が1000以下、好適には500以下、特に350以下のものである。上記化合物は、好適には、標準条件下で液状であり、その分散用媒体に溶解性を示すか或は少なくとも乳化し得る。

【0031】上記化合物は、好適には、全体で30個以下、特に全体で20個以下、特に好適には15個以下の炭素原子を有している。これらの化合物に持たせるべき官能基は、主に、その用いる特別な出発材料が有する表面基、そして更に、所望の相互作用に依存している。その表面改質化合物が有する官能基とそれらの粒子が有する表面基との間でブレーンステズまたはルイスに従う酸/塩基反応(錯体形成および付加体形成を含む)が生じ得るならば、これが特に好適である。別の適切な相互作用の例は双極子相互作用である。好適な官能基の例は、従って、カルボン酸基、(第一、第二および第三)アミノ基およびC-H酸群である。また、1つの分子であるベタイン類、アミノ酸類、EDTAなどの中には、これらの基が多数存在し得る。

【0032】従って、特に好適な表面改質剤の例は、1から12個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和のモノーおよびポリカルボン酸(好適にはモノカルボン酸)(例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、カプロン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、クロト

ン酸、クエン酸、アジピン酸、こはく酸、グルタル酸、しゅう酸、マレイン酸およびフマル酸など)である。不飽和カルボン酸の場合、エチレン系不飽和二重結合を用いて架橋を実施することも可能である。

【0033】他の適切な表面改質剤の例は、モノーおよびポリアミン類、特に一般式 $R_{3-n}NH_n$ [式中、n=0、1または2であり、そしてR残基は、互いに独立して、1から12個、特に1から6個、特に好適には1から4個の炭素原子を有するアルキル基(例えばメチル、エチル、n-およびi-プロピルおよびブチルなど)を表す]で表されるアミン類およびエチレンポリアミン類(例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど)、4から12個、特に5から8個の炭素原子を有する β -ジカルボニル化合物、例えばアセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、3,5-ヘプタンジオン、アセト酢酸および C_1-C_4 -アルキルアセトアセテートなど、有機アルコキシシラン類、例えばコロイド状ケイ酸の表面改質を行う目的で用いられるシラン類(例えば一般式 $R_{3-n}Si(OR')$ 。[式中、基RおよびR'は、互いに独立して、 C_1-C_4 -アルキルを表し、そしてmは1、2、3または4である]で表されるもの)、並びに改質アルコラート[OR基(Rは上で定義したのと同様)の数個が不活性な有機基で置換されており、そしてそれを通して、まだ存在しているOR基と粒子表面との結合(縮合)が生じることで、これらの有機基が保護をもたらす]などである。この例は、例えばジルコニウムおよびチタンのアルコラート類であるM(OR)₄(M=Ti、Zr)であり、ここで、これらのOR基の数個は、錯形成剤、例えば β -ジカルボニル化合物または(モノ)カルボン酸などで置き換えられている。錯形成剤としてエチレン系不飽和化合物(例えばメタアクリル酸など)を用いると、追加的に架橋が生じ得る(上を参照)。

【0034】TiNの場合に特に好適な表面改質剤は、グアニジンカーボネートおよびグアニジンプロピオン酸である。

【0035】水および/または極性有機溶媒を分散用媒体として用いる。適切な極性有機溶媒は、好適には、水と混和し得る有機溶媒である。用いられ得る極性有機溶媒の特定例は、アルコール類、例えば1から6個の炭素原子を有する脂肪族アルコール類(特にメタノール、エタノール、n-およびi-ブロパノールおよびブタノール)、ケトン類、例えばアセトンおよびブタノンなど、エステル類、例えば酢酸エチルなど、エーテル類、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフランおよびテトラヒドロピランなど、アミド類、例えばジメチルアセトアミドおよびジメチルホルムアミドなど、スルホキサイド類およびスルホン類、例えばスルホランおよびジメチルスルホキサイドなど、並びにハログン化脂肪族炭化水素などである。当然、これらの溶媒の混合物も使用可能で

ある。

【0036】好適に用いられる分散用媒体は、蒸留（任意に減圧下）による容易な除去を可能にする沸点を有している。200°C以下、特に150°C以下の沸点を有する溶媒が好適である。

【0037】本発明に従う方法を実施する時の分散用媒体の含有量は一般に20から90重量%、好適には30から80重量%、特に35から75重量%である。この分散液の残りは、セラミックまたは金属出発粉末と低分子量の有機化合物（表面改質剤）で構成されている。この場合、セラミックまたは金属出発粉末／表面改質剤の重量比は一般に1000:1から4:1、特に500:1から8:1、特に好適には250:1から10:1である。

【0038】好適には、室温（約20°C）からこの分散用媒体の沸点に至る温度で、本発明に従う方法を実施する。分散温度は好適には50から100°Cの範囲である。特に好適な態様において、この分散用媒体の還流を用いる。

【0039】分散時間は、特にその用いる材料の種類に依存しているが、一般に数分から数時間、例えば1から24時間である。

【0040】脱凝集を改良する目的で、超音波、強力ミキサーを用いるか或はセラミックに通常の粉碎方法、例えば搅拌ボールミルなどを用いることにより、任意にこの分散液（懸濁液）の処理を行うことができる。

【0041】この表面改質が終了した後、その得られる分散液（懸濁液）をそのまま用いてさらなる加工（即ちシラ地を製造するか或はコーティング基質を得るために）を行うか、或はさらなる加工を行う前にこの分散用媒体を部分的にか或は完全に除去してもよい（例えば所望固体濃度に到達するまで）。この分散用媒体を除去するに特に好適な方法は凍結乾燥または凍結スプレー乾燥である。

【0042】乾燥後、任意に、水および／または有機溶媒が入っている異なる分散用媒体の中に、その表面改質された金属またはセラミック粉末を再分散させてもよい。完全な再分散を行うには、最初にその粉末を該表面改質剤で改質した後、これを有機溶媒か、有機溶媒と水の混合物か或は純粹な水の中に再分散させるのが適当であることが確認された。

【0043】本発明に従う方法で得られる金属またはセラミック懸濁液が示す粒子サイズ分布、或はその表面改質を行いそして乾燥させたナノ結晶性金属またはセラミック粉末が示す粒子サイズ分布は、100 nm未満である。種々の方法でこれらのさらなる加工を行うことにより、シラ地または焼結体またはコーティング物を生じさせることができる。例えば、押し出し用コンパンドの製造を行いそして押し出し後これの焼結を行って最終成形体を生じさせることができる。この方法では、この押し

10

特開平7-232965

10

出し用コンパンド100重量部当たり、通常、その表面改質された金属またはセラミック粉末（そのままか、或は例えば上に示した如く製造した分散液の形態）を20から80重量部、特に30から70重量部、特に好適には40から60重量部用い、該分散用媒体を10から70重量部、特に20から60重量部、特に好適には30から50重量部用い、そして結合剤、可塑剤およびそれらの混合物から選択される添加剤を0.5から20重量部、特に2から15重量部、特に好適には5から10重量部用いる。

【0044】上で述べた結合剤および可塑剤は、好適には、改質セルロース（例えばメチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロースおよびカルボキシ改質セルロースなど）、ポリアルキレングリコール類（特に、好適には平均分子量が400から50000の、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコール）、ジアルキルフタレート類（例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジプロピルフタレートおよびジブチルフタレートなど）および上記物質の混合物から選択される。当然、他の結合剤および可塑剤、例えばポリビニルアルコールなどを用いることも可能である。

【0045】押し出し可能なコンパンドを製造そして成形後の適当な寸法安定性を確実にする目的で、上記結合剤および可塑剤が必要とされる。

20

【0046】上記成分の完全混合を行った後（例えば通常の混合装置内で）、その押し出し用コンパンドが所望の固体含有量を有するようになるまで、この分散用媒体の一部を除去することができる（好適には減圧下）。この押し出し用コンパンドに好適な固体含有量は少なくとも30体積%、特に少なくとも40体積%である。

30

【0047】他の好適な成形方法は、電気泳動、スリップキャスティング、スリッププレッシャーキャスティング（slip pressure casting）およびフィルタープレス加工、そしてまた電気泳動、スリップキャスティング、スリッププレッシャーキャスティングまたはフィルタープレス加工の組み合わせ、そしてまた射出成形、繊維紡糸、ゲルキャスティングおよび遠心分離などである。これらの成形方法を用いることで、高い圧粉密度を示す密に詰まった成形体が得られる。コーティングの目的でこれらの懸濁液を用いることができる。適切なコーティング方法は、例えばディップコーティング、スピンコーティング、ドクターブレード塗布、展着および電気泳動などである。考えられる基質は、例えば金属、セラミック、硬質金属、ガラスおよびセラミックなどである。単層または多層としてこれらのコーティング物を塗布することができる。

40

【0048】次に、これらの製造したシラ地またはコーティング物の乾燥を行った後、焼結処理を受けさせることができる。本方法では、驚くべきことに、比較的低い温度でさえも所望の圧縮固化が生じることが見いだされ

50

た。更に驚くべきことには、焼結添加剤を全く必要としない。この焼結温度は、通常、融点または分解点の0.4から0.6の範囲である。これは従来技術よりも有意に低く、従来技術におけるその温度は融点または分解点に近くにあり、従来技術では焼結添加剤を必要としておりそして恐らくはまた圧力も必要である。

【0049】この得られるセラミックおよび金属の焼結体またはコーティング物はナノスケールの構造を示すことによって特徴付けられ、その粒子サイズは100nm未満であり、密度は理論値の>95%であり、そして高い硬度を示す。

【0050】本発明に従って製造する金属およびセラミックの焼結成形体は、例えば下記の如く用いられる：

- 例えは研磨剤粉末用のバルクセラミック、
- 装飾目的、摩耗保護、トライボロジー用途、腐食保護のための、金属、セラミックおよびガラス用のコーティング材料、特に切削工具用のコーティング物および研磨剤または研磨剤用粉末として、
- セラミック／セラミック複合体における成分（特に、Al₂O₃、TiC、SiCおよびSi₃N₄がマトリックス相として考えられる）、
- ナノ複合体の成分、
- 比較的粗いセラミックのための焼結助剤、
- 硬質型の金属／セラミック複合体、
- サーメット類、
- 濾過目的のための多孔質コーティング物、例えはミクローワルトラーナノー濾過および逆浸透など。

【0051】

【好適な態様の詳細な説明】本発明を更に説明する目的で下記の実施例を用いるが、これは本発明を制限するものでない。

【0052】

【実施例】

実施例1

ナノスケールTiNの表面改質

水とエタノールの混合物（体積比1:1）200mLの中に1gのグアニジンプロピオニ酸を溶解させた。ドイツ特許出願公開第P 42 14 719. 0号（米国出願連続番号第08/050, 590号）の実施例2に従って入手したTiN粉末の10gを、一定攪拌しながら上記溶液に加えた。その後、この混合物を100°Cで還流させながら5時間加熱した。この反応時間が終了した後、この懸濁液を分離させ、そのフィルター残渣をエタノールで洗浄した。その得られる湿った粉末を70°Cで8時間乾燥させた。

【0053】実施例2

上記TiN粉末の再分散およびスリップ形成

実施例1で得られる表面改質されたTiN粉末の60gを、一定攪拌下、間欠的に超音波処理しながら、100mLの水に加えた。この過程中、水酸化テトラブチルア

10

20

30

40

50

ンモニウムを添加することによってこの懸濁液のpHを約9の値に維持した。固体含有量が37.5重量%の安定なスリップが得られた。この粒子サイズは20から50nmの範囲であった。

【0054】実施例3

実施例2の方法を繰り返したが、ここでは、再分散用媒体として水の代わりにメタノールを用いた。

【0055】実施例4

実施例2の方法を繰り返したが、ここでは、再分散用媒体として水の代わりにエタノールを用いた。

【0056】実施例5

上記TiNスリップからのシラ地製造（スリップキャスティング）

実施例2で得られる37.5重量%濃度のTiNスリップの50mLを丸いPMM鋳型（直径：40mm、高さ：50mm、孔サイズ：1μm）の中に注ぎ込んだ。6時間放置した後、直径40mm、高さ3mmの寸法を示し、圧粉密度が理論値の40-50%であるシラ地が得られた。

【0057】実施例6

鋳込み時間を短くする目的で追加的压力をかける（5バル）以外は、実施例5に従ってシラ地を製造した。

【0058】実施例7

シラ地の焼結

実施例5に従って製造したシラ地を、水分と温度を調節した気候用キャビネットの中で乾燥させた。乾燥後、1100°Cから1300°C（即ちTiNが示す融点の...から...%）の温度のアルゴン雰囲気中でこれらの焼結を行った。その加熱速度は、T=600°Cまで3K/分、そして600°Cから等温保持温度の間は20K/分である。この焼結処理の結果として、これらのサンプルが到達した相対密度は理論値の95%以上であり、そしてその平均粒子サイズは100nm未満であった。

【0059】実施例8

Al₂O₃基質のコーティング

実施例1の方法に従い、表面改質されたTiN粉末の20重量%濃度水懸濁液を製造した。濃密焼結（dense-sintered）Al₂O₃プレートを上記懸濁液に浸漬することによって、そのプレートのコーティングを行った。この被覆したプレートを乾燥させた後、アルゴン雰囲気中1300°Cでそれの焼結を行った。この手段により、厚さが約5μmの固体状TiNトップコートが得られた。

【0060】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0061】1. 金属およびセラミックの焼結体もしくはコーティング物を製造する方法において、(a) 平均粒子サイズから40%以上逸脱している個々の粒子は1%未満でありそして60%以上逸脱している個々の粒子は本質的にゼロであるところの、ナノスケールのセラ

ミックもしくは金属粉末粒子と、(b) 該粉末粒子の表面上に存在している基と反応および/または相互作用し得る少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の低分子量有機化合物を、分散用媒体としての水および/または極性有機溶媒の中に分散させ、そしてさらなる段階で該分散用媒体を除去するが、ここで、この分散用媒体の除去を行う前か後に、この表面改質されたセラミックまたは金属粉末を成形することでシラ地またはコーティング物を生じさせ、そして上記シラ地またはコーティング物の焼結を行うことを含む方法。

【0062】2. 該平均粒子サイズから20%以上逸脱している個々の粒子が1%未満でありそして50%以上逸脱している個々の粒子がゼロであることを特徴とする第1項記載の方法。

【0063】3. 該平均粒子サイズから10%以上逸脱している個々の粒子が1%未満でありそして40%以上逸脱している個々の粒子がゼロであることを特徴とする第1または2項いずれか記載の方法。

【0064】4. 該金属および/またはセラミック粉末が、単独か或は互いの組み合わせにおいて元素B、A₁、S_i、T_i、Z_r、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、La、Y、Fe、Co、Niの炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物、亜燐酸塩、硫化物、酸化物および/またはそれらの組み合わせから成る群から選択されることを特徴とする第1または2項いずれか記載の方法。

【0065】5. 限定粒子サイズが1.0nmから100nm未満である、Fe、Co、Ni、WおよびMoから成る群から選択される金属の微細粒子粉末を金属粉末として用いることを特徴とする第1または2項いずれか記載の方法。

【0066】6. 限定粒子サイズが1.0nmから3μmである、B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、V、Nb、TaおよびCrから成る群から選択される金属の微細粒子粉末を金属粉末として用いることを特徴とする第1または2項いずれか記載の方法。

【0067】7. 100nm以上のSi、N₄と200nm以上のAlNを除き、微細粒子の非酸化物セラミック粉末MeXをセラミック粉末として用い、ここで、MeがB、Al、Si、Ti、Zr、Hf、V、Ta、Nb、Mo、W、La、Fe、Co、NiおよびCrおよびそれらの組み合わせから成る群から選択されそしてXがC、N、B、Siおよびそれら組み合わせから成る群から選択されることを特徴とする第1または2項いずれか記載の方法。

【0068】8. 該セラミック粉末が示す酸素含有量が5,000ppm未満であることを特徴とする第5項記載の方法。

【0069】9. 該酸素含有量が1,000ppm未満であることを特徴とする第8項記載の方法。

【0070】10. 該酸素含有量が50ppm未満であることを特徴とする第8項記載の方法。

【0071】11. 金属粉末を用いそしてこれらが示す酸素含有量が5,000ppm未満である第1または2項いずれか記載の方法。

【0072】12. 該酸素含有量が1,000ppm未満であることを特徴とする第9項記載の方法。

【0073】13. 該酸素含有量が50ppm未満であることを特徴とする第11項記載の方法。

【0074】14. 金属酸化物の微細粒子酸化物セラミック粉末を用い、ここで、この金属がAl、Si、Zr、Hf、Ta、Nb、Mo、W、V、La、Yおよびそれらの組み合わせから成る群から選択され、ここで、Al₂O₃がα相で存在しておりそしてSiO₂が結晶形態で存在していることを特徴とする第1項記載の方法。

【0075】15. 酸化物不純物を除き、該セラミック粉末に入っている不純物の合計が5,000ppm未満であることを特徴とする第14項記載の方法。

【0076】16. 酸化物不純物を除き、該不純物の合計が1,000ppm未満であることを特徴とする第15項記載の方法。

【0077】17. 酸化物不純物を除き、該不純物の合計が200ppm未満であることを特徴とする第16項記載の方法。

【0078】18. 融点もしくは分解点の0.4から0.6である温度で該表面改質金属またはセラミック粉末の焼結を行うことを特徴とする第17項記載の方法。

【0079】19. 該低分子量の有機化合物が1,000以下、特に500以下の分子量を有することを特徴とする第1項記載の方法。

【0080】20. 該低分子量の有機化合物が脂肪族化合物、飽和もしくは不飽和C₁—C₁₂モノカルボン酸、ポリカルボン酸、式R_{3-n}NH_n [式中、n=0、1または2であり、そして残基Rは、互いに独立して、1から12個の炭素原子を有するアルキル基を表す]で表されるアミン類、4から12個の炭素原子を有するβ-カルボニル化合物、チタン酸エステル、アルコラート類および有機アルコキシラン類から成る群から選択されることを特徴とする第1または19項いずれか記載の方法。

【0081】21. Rが1から6個の炭素原子を有するAlY₁基である第20項記載の方法。

【0082】22. 該ジカルボニル化合物が5から8個の炭素原子を有する第20項記載の方法。

【0083】23. 該分散用媒体が水と極性有機溶媒との混合物を含んでいることを特徴とする第20項記載の方法。

【0084】24. 分散用媒体とセラミックもしくは金属粉末と低分子量有機化合物との全重量を基準にして20から90重量%の量で該分散用媒体を用いることを

特徴とする第20項記載の方法。

【0085】25. 30から80重量%の量で該分散用媒体を用いる第24項記載の方法。

【0086】26. セラミックもしくは金属粉末／低分子量有機化合物の重量比が1000：1から4：1であることを特徴とする第20項記載の方法。

【0087】27. 該粉末／有機化合物の重量比が500：1から8：1の範囲である第26項記載の方法。

【0088】28. 20℃から該分散用媒体の沸点に及ぶ温度でその分散を実施することを特徴とする第1項記載の方法。

【0089】29. 該分散用媒体を還流させる第28項記載の方法。

【0090】30. 凍結乾燥または凍結スプレー乾燥で該分散用媒体を除去することを特徴とする第1項記載の方法。

10

【0091】31. 該分散用媒体をそこから分離させた後、その表面改質セラミックもしくは金属粉末を別の媒体の中に再分散させることを特徴とする第1項記載の方法。

【0092】32. 第1項の方法に従って製造した金属またはセラミックの焼結体。

【0093】33. 第1項の方法に従って製造した金属またはセラミックのコーティング物。

【0094】34. 基質と組み合わせた第33項のコーティング物。

【0095】35. ナノスケールの平均粒子サイズ(100nm)を有しておりそして理論値の95%以上の密度を有している第32、33または34項いずれか記載の金属もしくはセラミックの焼結体またはコーティング物。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 22 F	9/28			
C 04 B	41/87	A		
	41/88	A		
// C 04 B	35/46			
	35/48			
	35/50			
	35/58	101 G		
			C 04 B 35/46	
			35/48	

(71)出願人 591007228

エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト
ト・ミット・ベシュレンクトル・ハフツング
グ・ウント・コンパニー・コマンジットゲ
ゼルシャフト

H. C. STARCK GESELLSC
HAFT MIT BESCHRANKT
ER HAFTUNG & COMPAG
NIE KOMMANDIT GESEL
LSCHAFT
ドイツ連邦共和国デー38642ゴスラー・イ
ムシユレーケ78-91

(72)発明者 ヘルムート・シユミット

ドイツ・デー66130ザールブリュッケン・
イムケーニヒスフェルト29

(72)発明者 リュディガー・ナス

ドイツ・デー66292リーゲルスベルク・バ
イハーシュトラーセ7

(72)発明者 メスト・アスラン

ドイツ・デー66953ピルマゼンス・ベルン
ハーフオンーブラウンーシュトラーセ3

(72)発明者 ゼナー・アルバイラク

ドイツ・デー66115ザールブリュッケン・
ルートビヒシュトラーセ19

(72)発明者 エルトウグルル・アルパク

ドイツ・デー66123ザールブリュッケン・
イムシュタットバルト(番地なし)・イン
スティトウトフュアノイエマテリアリエ
ングマイニユツツイグゼルシャフト
ミツトベシュレンクトルハフツング内

(72)発明者 テオ・ケーニヒ

ドイツ・デー79725ラウフェンブルク-ロ
ツツエル・ヒュベルシュトラーセ7

(72)発明者 ディートマー・フィスター

ドイツ・デー79730ムルク・ツエヘンビー
ルシュトラーセ1

MISSOURI